

Requested Patent: JP10301314A

Title: ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR ;

Abstracted Patent: JP10301314 ;

Publication Date: 1998-11-13 ;

Inventor(s): INAGAKI KEIICHI; SAKAMOTO MITSUTOSHI ;

Applicant(s): MINOLTA CO LTD ;

Application Number: JP19970112310 19970430 ;

Priority Number(s): ;

IPC Classification: G03G5/14 ;

Equivalents:

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide such an electrophotographic photoreceptor having at least a base coating layer and a photosensitive layer on a conductive supporting body that decrease in electrostatic characteristics of the electrophotographic photoreceptor by the base coating layer is prevented, that injection of charges from the conductive base body to the photosensitive layer is enough suppressed, and that generation of noise or fogging in a formed image is hardly caused and good images can be stably obtd. SOLUTION: This electrophotographic photoreceptor has at least a base coating layer and a photosensitive layer on a conductive supporting body, and the base coating layer is produced by heating and hardening a mixture compsn. of organoalkoxysilane expressed by the general formula RSi(OR')_3 and colloidal alumina. In the formula, R is 1 to 8C org. group, R' is 1 to 5C alkyl or 1 to 4C acyl group.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-301314

(43) 公開日 平成10年(1998)11月13日

(51) Int.Cl.⁸

G 0 3 G 5/14

識別記号

1 0 1

F I

G 0 3 G 5/14

1 0 1 C

1 0 1 E

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-112310

(22) 出願日 平成9年(1997)4月30日

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 稲垣 圭一

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 坂本 光俊

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタ株式会社内

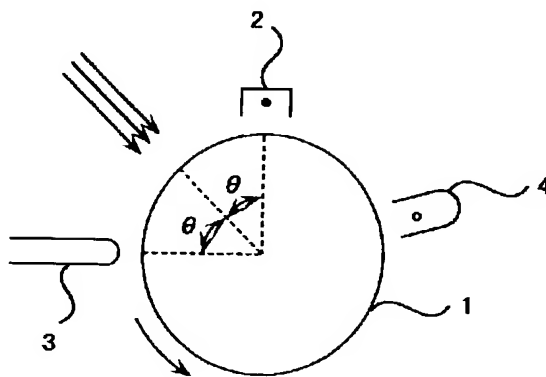
(74) 代理人 弁理士 松川 克明

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【課題】 導電性支持体上に少なくとも下引層と感光層とを設けた電子写真感光体において、下引層によって電子写真感光体における静電特性が低下するということがなく、導電性支持体から電荷が感光層に注入されるのが十分に抑制され、形成される画像にノイズやカブリが発生するということが少なく、良好な画像が安定して得られる電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 導電性支持体上に少なくとも下引層と感光層とが設けられた電子写真感光体において、上記の下引層として一般式 $RSi(OR')_3$ (式中、Rは炭素数が1～8の有機基であり、R'は炭素数が1～5のアルキル基又は炭素数が1～4のアシル基である。) で示されるオルガノアルコキシシランにコロイド状アルミナが混合された組成物を加熱硬化させて構成されたものを用いた。



$$\theta = 45^\circ$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に、少なくとも下引層と感光層とが設けられてなる電子写真感光体において、上記の下引層が一般式 $RSi(OR')$ 。(式中、Rは炭素数が1～8の有機基であり、R'は炭素数が1～5のアルキル基又は炭素数が1～4のアシル基である。)で示されるオルガノアルコキシシランにコロイド状アルミナが混合された組成物が加熱硬化されて構成されていることを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、複写機やプリンター等の電子写真装置に使用される電子写真感光体に係り、特に、導電性支持体上に少なくとも下引層と感光層とが設けられた電子写真感光体において、その下引層を改善し、電子写真感光体における静電特性を低下させることが少なく、画像ノイズの発生を十分に抑制できるようにした点に特徴を有するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、複写機やプリンター等の電子写真装置において画像形成を行なうにあたっては、一般にアルミニウム等の導電性材料で構成された導電性支持体の表面に感光層を形成した電子写真感光体を用いられていた。

【0003】ここで、このような電子写真感光体を用いて画像形成を行なうにあたっては、この感光体の表面を帯電装置により帯電させた後、この感光体の表面に対して適当な露光手段から画像情報に対応した光を照射して、この感光体上に静電潜像を形成し、この静電潜像をトナーにより現像し、このように現像されたトナー像を転写紙等の転写部材に転写させて画像形成を行なうようにしていた。

【0004】また、近年においては、デジタル信号のデータ処理システムの目覚ましい進歩に伴い、レーザービームプリンタ、デジタル複写機等が特に注目されてきた。これらの装置に用いられる画像形成方法としては、光の有効利用あるいは解像力を上げる目的から、レーザービーム等の光を照射した部分にトナー像が形成され、未露光部分にはトナー像が形成されない反転現像方式が採用されている。

【0005】しかし、反転現像方式において、未露光部で導電性支持体から感光層への電荷の注入が起ると、表面電荷が微視的に消失または減少し、本来トナー像が形成されるべきでないところに形成されて、所謂「黒ボチ」と呼ばれる画像ノイズが発生する。この黒ボチは白地にトナーが局所的に付着した状態であるから、黒字部分が白くぬける場合と比べて非常に目立ち画像品質を著しく低下させるものである。

【0006】こうした問題を解決する方法として、導電性支持体と感光層との間に下引層を設けることが行なわ

れていた。

【0007】そして、このような下引層としては、ポリアミド、ポリビニールアルコール、ポリビニールブチラール、メチルセルロース、ポリウレタン、カゼイン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の樹脂を用いたものや、このような樹脂に誘電率の高い酸化チタン等を分散させたものが一般に使用されている。

【0008】しかし、このような下引層を設けるにあたり、導電性支持体から電荷が感光層に注入されるのを抑制するため、この下引層の膜厚を厚くした場合には、この下引層における電気抵抗が高くなり、除電時に感光層における電荷が導電性支持体に流れるのが抑制されて、感光層における残留電位が高くなり、形成される画像カブリが発生するという問題があった。

【0009】また、上記のように樹脂に誘電率の高い酸化チタンを分散させてブロッキング性を向上させた下引層を設けた場合においても、依然として、導電性支持体から電荷が感光層に注入されるのを十分に抑制することができず、形成される画像にノイズが発生する等の問題があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、複写機やプリンター等の電子写真装置に使用される電子写真感光体における上記のような問題を解決することを課題とするものである。

【0011】すなわち、この発明においては、導電性支持体上に、少なくとも下引層と感光層とを設けた電子写真感光体において、導電性支持体から電荷が感光層に注入される下引層によって十分に抑制することができ、形成される画像にノイズが発生するのが防止されると共に、除電時において感光層における電荷が導電性支持体にスムーズに流れ、感光層における残留電位が高くなるということも少なく、形成される画像にカブリが発生するのも防止されて、良好な画像が安定して得られる電子写真感光体を提供することを課題とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】この発明における電子写真感光体においては、上記のような課題を解決するため、導電性支持体上に、少なくとも下引層と感光層とが設けられてなる電子写真感光体において、上記の下引層として、一般式 $RSi(OR')$ 。(式中、Rは炭素数が1～8の有機基であり、R'は炭素数が1～5のアルキル基又は炭素数が1～4のアシル基である。)で示されるオルガノアルコキシシランにコロイド状アルミナが混合された組成物が加熱硬化されて構成されたものを用いるようにした。

【0013】ここで、この発明における電子写真感光体のように、下引層として、上記の一般式 $RSi(OR')$ で示されるオルガノアルコキシシランとコロイド状アルミナとを混合して得られる組成物を加熱硬化さ

せたものを用いると、この下引層によって導電性支持体から電荷が感光層に注入されるのが十分に抑制され、形成される画像にノイズが発生するのが防止されると共に、除電時において感光層における電荷がこの下引層を通して導電性支持体にスムーズに流れるようになり、感光層における残留電位の上昇も少なくなり、形成される画像にカブリが発生するのも防止され、良好な画像が安定して得られるようになる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、この発明に係る電子写真感光体の実施形態について具体的に説明する。

【0015】ここで、この発明における電子写真感光体においては、その導電性支持体として、銅、アルミニウム、金、銀、白金、鉄、パラジウム、ニッケル等の箔ないし板をシート状又はドラム状に形成したものや、これらの金属をプラスチックフィルム等に真空蒸着、無電解メッキ等によって付着させたもの、あるいは導電性ポリマー、酸化インジウム、酸化スズ等の導電性化合物の層を同じく紙、プラスチックフィルム或いはガラス等の支持体上に塗布もしくは蒸着によって形成したもの等を用いることができる。

【0016】そして、この導電性支持体上に上記のような下引層を形成するにあたり、この下引層に使用する前記の一般式 $RSi(OR')_3$ で示されるオルガノアルコキシシランは、水の存在により加水分解反応及び重縮合反応を生起して高分子量化し、さらに塗膜となった場合に加熱又は常温での放置により硬化するもので、結着剤としての働きをするものである。

【0017】そして、上記のオルガノアルコキシシラン中におけるRは、上記のように炭素数が1~8の有機基であって、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基等のアルキル基、その他、 γ -クロロプロピル基、ビニル基、3,3,3-トリフロロプロピル基、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -メタクリルオキシプロピル基、 γ -メルカプトプロピル基、フェニル基、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基、 γ -アミノプロピル基等が挙げられる。

【0018】また、上記のオルガノアルコキシシラン中におけるR'は、上記のように炭素数が1~5のアルキル基又は炭素数が1~5のアシル基であって、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アセチル基等が挙げられる。

【0019】そして、上記のオルガノアルコキシシランの具体例としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -

クロロプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシラン等を用いることができ、このようなオルガノアルコキシシランを2以上組み合わせて使用することもできる。特に、これらのオルガノアルコキシシランのうちメチルトリメトキシシランが好ましい。

【0020】なお、上記のオルガノアルコキシシランは、酸性溶液中での加水分解反応によってアルコールを遊離し、対応するシラノールを生成すると共に、重縮合反応が生じてオルガノポリシロキサン化合物を生成する。

【0021】また、上記のようなオルガノアルコキシシランと混合させるコロイド状アルミナは、ゲル化防止、増粘及び充填剤の分散並びに得られる膜の耐熱性、硬度及び密着性の向上、さらに静電防止、その他加水分解に必要な水を提供することを目的として使用されるものである。

【0022】ここで、このコロイド状アルミナは、市販の水を分散媒とするpH2.5~6の範囲のアルミナゾルであり、アルミナを2~25重量%含有し、安定剤として硝酸、塩酸、酢酸等の酸が加えられ、その平均粒径が10~200nmのものである。

【0023】そして、このコロイド状アルミナとしては、無水塩化アルミニウムの高温加水分解によって製造されたものや、一般式 $Al(OR')_n$ (式中、R'は炭素数1~4のアルキル基で、例えば、メチル基、エチル基、n-ブチル基等であり、nは1~4の整数を示す。)で表されるアルミニウムアルコキシドを加水分解して製造されたもので、平均粒径が10~200nmの超微粒子アルミナを5~25重量%、水を75~95重量%、酢酸、塩酸等の酸を0.05~5重量%含むコロイド状アルミナが使用される。

【0024】そして、このコロイド状アルミナは強く正に帯電するものであり、このコロイド状アルミナは溶液中において充填剤と安定した凝集物を形成する他、オルガノアルコキシシランの加水分解の進行を妨げて長期間安定化させるものである。

【0025】また、上記のオルガノアルコキシシランに酸を加えると、酸によってオルガノアルコキシシランの

加水分解が促進されると共に、形成される下引層の硬化が促進される。

【0026】ここで、このような酸としては、硝酸、塩酸等の無機酸、酢酸、蟻酸、プロピオン酸、マレイン酸、クロロ酢酸、クエン酸、安息香酸、ジメチルマロン酸、グルタル酸、グリコール酸、マロン酸、トルエンスルホン酸、シュウ酸等の有機酸を用いることができ、これらの酸を2以上組み合わせて使用することも可能である。

【0027】そして、上記のようなオルガノアルコキシシランとコロイド状アルミナとを混合させて得られる組成物を加熱硬化させるにあたっては、その加熱温度を70～250℃の範囲にして硬化させることができる。

【0028】また、上記のような下引層を設けるにあたり、その膜厚が薄いと、導電性支持体から感光層への電荷の注入を十分にブロッキングすることができない一方、その厚みが厚くなりすぎると、除電時において感光層に発生した電荷がこの下引層を通して導電性支持体に流れるのが抑制されて、感光層における残留電位が高くなるため、この下引層の厚みを1～5μm、好ましくは1～3μmの範囲になるようにする。

【0029】そして、このように形成した下引層の上に感光層を設けるにあたっては、公知の方法によって感光層を設けることができ、この感光層を構成する材料には、公知の有機及び無機材料を使用することができ、また感光層の構造も特に限定されず、電荷発生材料と電荷輸送材料とが含有された単層型の感光層であっても、電荷発生材料が含有された電荷発生層と電荷輸送材料が含有された電荷輸送層とが積層された機能分離型の感光層であってもよく、さらにこの感光層の表面に保護層等を設けるようにしてもよい。

【0030】ここで、上記の電荷発生材料としては、例えば、モノアゾ系顔料、ビスアゾ系顔料、トリスアゾ系顔料、テトラキスアゾ顔料、トリアリールメタン系染料、チアジン系染料、オキサジン系染料、キサンテン系染料、シアニン系色素、スチリル系色素、ピリウム系染料、キナクリドン系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノロン系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料、インダスロン系顔料、スクアリウム系顔料、フタロシアニン系顔料等の有機系顔料及び染料や、セレン、セレン-ヒ素、セレン-テルル、硫化カドミウム、酸化亜鉛、酸化チタン、アモルファスシリコン等の無機材料を使用することができる。

【0031】また、上記の電荷輸送材料としては、例えば、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、カルバゾール誘導体、テトラゾール誘導体、メタロセン誘導体、フェノチアジン誘導体、ピラゾリン化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、スチリルヒドラゾン化合物、エナミン化合物、プタジエン化合物、ジスチリル化合物、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、チアゾー

ル化合物、イミダゾール化合物、トリフェニルアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アミノスチルベン誘導体、トリフェニルメタン誘導体等を使用することができる。

【0032】また、上記の感光層を形成するのに使用する結着樹脂としては、電気絶縁性であり、それ自体公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂及び光導電性樹脂等を使用することができ、適当な結着樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリエステル、フェノキシ樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ABS樹脂等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、イソシアネート樹脂、アルキッド樹脂、シリコーン樹脂、熱硬化性アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン等の光導電性樹脂を挙げることができるが、特に、これらのものに限定されるものではない。

【0033】なお、本発明の感光体は反転現像方式、正規現像方式のどちらの現像方式でも使用可能であるが、画像ノイズの点から見て、反転現像方式で使用する場合に大変有効である。

【0034】

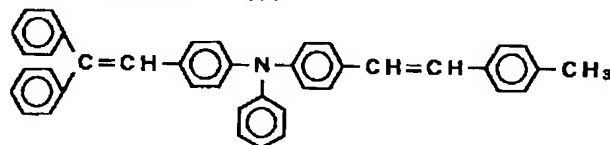
【実施例】以下、この発明に係る電子写真感光体について実施例を挙げて具体的に説明すると共に、比較例を挙げ、この発明の実施例に係る電子写真感光体を用いた場合に、感光層における残留電位の上昇が抑制されると共に、形成される画像にノイズが発生するの防止されることを明らかにする。

【0035】(実施例1) この実施例においては、外径80mm、長さ350mmの円筒状になったアルミニウム管で構成された導電性支持体を用いるようにした。

【0036】そして、この導電性支持体上に下引層を形成するにあたり、コロイド状アルミナが混合されたアルコキシシラン溶液(日板研究所社製:GS-92)をこの導電性支持体上に塗布し、これを150℃で30分間加熱硬化させて乾燥させ、膜厚が1μmになった下引層を形成した。

【0037】次に、テトラヒドロフラン100重量部に対して、ブチラール樹脂(積水化学工業社製:エスレックBX-1)を1重量部、m型チタニルフタロシアニン(東洋インキ製造社製:am-TiOPC)を1重量部加え、これらをサンドミルで5時間分散させて電荷発生層用塗液を調製し、この電荷発生層用塗液を上記の下引層上に塗布して膜厚が0.2μmになった電荷発生層を形成した。

【0038】そして、塩化メチレン100重量部に対して、ポリカーボネート樹脂（帝人化成社製：パンライトK-1300）を15重量部、下記の化1に示す電荷輸送材料を10重量部の割合で溶解させて電荷輸送層用塗液を調製し、この電荷輸送層用塗液を上記の電荷発生層上に塗布し、これを100℃で45分間乾燥させて膜厚



【0040】（実施例2）この実施例の電子写真感光体においては、上記の導電性支持体上に下引層を形成するにあたり、上記の実施例1と同じ下引層用塗液を用いて膜厚が3μmになった下引層を形成し、それ以外については、上記の実施例1の場合と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0041】（実施例3）この実施例の電子写真感光体においては、上記の導電性支持体上に下引層を形成するにあたり、上記の実施例1と同じ下引層用塗液を用いて膜厚が5μmになった下引層を形成し、それ以外につい

が30μmになった電荷輸送層を形成し、導電性支持体上に上記の下引層と電荷発生層と電荷輸送層とが積層された機能分離型の電子写真感光体を得た。

【0039】

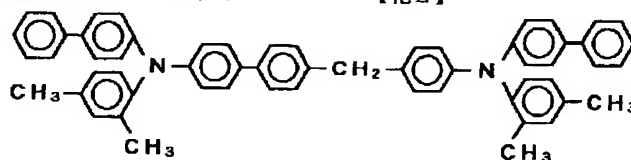
【化1】

ては、上記の実施例1の場合と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0042】（実施例4）この実施例の電子写真感光体においては、上記の実施例1において電荷輸送層を形成するにあたり、その電荷輸送材料として、下記の化2に示した電荷輸送材料を用いるようにし、それ以外については、上記の実施例1の場合と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0043】

【化2】



【0044】（比較例1）この比較例の電子写真感光体においては、導電性支持体上に下引層を設けないようにし、それ以外については、上記の実施例1の場合と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0045】次に、上記のようにして作製した実施例1～4及び比較例1の各電子写真感光体を用い、図1に示すように、各電子写真感光体1をそれぞれ周速130mm/secで回転させながら、帯電器2に-5kVの電圧を印加させて、各電子写真感光体1をそれぞれコロナ帯電させ、各電子写真感光体1における初期表面電位V₀（V）を電位プローブ3によって測定し、また各電子写真感光体1をそれぞれ露光させてその初期表面電位V₀が半減するのに要する露光量である半減露光量E_{1/2}（lux・sec）を測定し、また各電子写真感光体1に対してそれぞれ除電装置4から50lux・secの

光を照射して除電を行なった後における残留電位V_r（V）を測定し、さらに各電子写真感光体1を暗中に5秒間放置した場合における初期表面電位V₀の減衰率DR5（%）を求め、これらの結果を下記の表1に示した。

【0046】また、上記の実施例1～4及び比較例1の各電子写真感光体を市販のデジタル複写機（ミノルタ社製：Di-30）に搭載して反転現像を行なって画像特性を調べるようにした。ここで、画像特性については、白ベタ画像中における黒ボチの発生状態を調べ、白ベタ画像100cm²中における黒ボチの個数が5個未満の場合を◎、10個未満の場合を○、10個以上の場合を×で下記の表1に合わせて示した。

【0047】

【表1】

	V ₀ (V)	E1/2 (lux・sec)	V _r (V)	DDR5 (%)	画像特性
実施例1	-605	4.2	-10	8.5	○
実施例2	-606	4.3	-18	8.1	◎
実施例3	-610	4.6	-25	7.4	◎
実施例4	-607	4.4	-15	6.8	◎
比較例1	-603	4.1	-8	7.7	×

【0048】この結果から明らかなように、導電性支持体上にオルガノアルコキシシランにコロイド状アルミナが混合されて加熱硬化された下引層を設けた実施例1～4の各電子写真感光体は、初期表面電位V₀や半減露光量E1/2や減衰率DDR5の値が、下引層を設けていない比較例1の電子写真感光体と同程度であり、また残留電位V_rも比較例1の電子写真感光体に比べて僅かに増加しているだけで、電子写真感光体における感度等の静電特性が低下するということがなく、反転現像方式により形成される画像においてもカブリが発生するということがない一方、形成された画像における黒ボチの発生は、比較例1の電子写真感光体に比べて非常に少なくなっており、ノイズやカブリのない良好な画像が得られるようになった。

【0049】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明における電子写真感光体においては、導電性支持体と感光層との間に下引層を設けるにあたり、その下引層として、前記の一般式RSi(OR')₃で示されるオルガノアルコ

キシシランとコロイド状アルミナとを混合して得られる組成物を加熱硬化させたものを設けるようにしたため、この下引層によって導電性支持体から電荷が感光層に注入されるのが十分に抑制されると共に、除電時において感光層における電荷がこの下引層を通して導電性支持体にスムーズに流れるようになり、感光層において残留電位が上昇するの抑制されるようになった。

【0050】この結果、この発明における電子写真感光体を複写機やプリンター等の電子写真装置に使用して画像形成を行なうと、形成される画像にノイズが発生するのが防止されると共に、形成される画像にカブリが発生するということもなくなり、良好な画像が安定して得られるようになった。

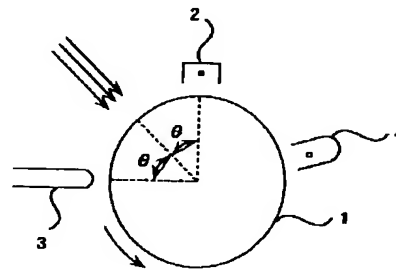
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の各実施例及び各比較例の電子写真感光体の特性を調べる状態を示した概略説明図である。

【符号の説明】

1 電子写真感光体

【図1】



$$\theta = 45^\circ$$